

**Über die UV-spektrophotometrische
Begründung von Molekülverbindungen
zwischen Friedel-Crafts-Reagenzien und
dem Thienylnonatetraenal, sowie
Furylpolyenalen und Furylenonen**

Theodor Schneider



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547401_0026

Über die UV-spektrophotometrische Begründung
von Molekülverbindungen zwischen Friedel-Crafts-
Reagenzien und dem Thienylnonatetraenal, sowie
Furylpolyenalen und Furylenonen

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
der
Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Ludwig-Maximilians-Universität
zu München



vorgelegt
von
Theodor SCHNEIDER
aus
Ingolstadt

Juni 1958

1. Berichterstatter: Professor Dr. W. KRAUSS
2. Berichterstatter: Professor Dr. G.-M. SCHWAB

Tag der mündlichen Prüfung: 30. Juli 1958

Auszug

Im experimentellen Teil wurde kurz auf die Darstellung der Präparate und auf die Meßmethode eingegangen. Dargestellt wurde die Reihe der Furylpolyenale $F-(CH=CH)_n-CHO$ mit $n = 1$ bis 6, sowie die Furylenone $F-Ph'-Chalkon$, $F-F'-Chalkon$, Difuralaceton, Difuralcyclopentanon und Difurylnonatetraenon-5.

Der Versuch der Darstellung von Thienylnonatetraenal kann im wesentlichen als gelungen erachtet werden. Dabei führte jedoch die von MILLER u. NORD (1) angegebene Vorschrift nur bedingt zum Erfolge. Insbesondere mußte das Anreicherungsverfahren abgewandelt werden. Es wurde dabei in Anlehnung an die SCHMITT'sche Vorschrift (2) verfahren. Für unser Produkt erhielten wir die Hauptabsorptionsbande 385 nm (CH_2Cl_2) mit einem Extinktionskoeffizienten von 42 000. Die Oszillatorenstärke von 1,03 ist plausibel (ist von der Größenordnung des Furyltetraenals). Der $(SbCl_5)$ -Komplex dieses Thienylnonatetraenals zeigte noch eine kleine Hexaenal-Verunreinigung (Unsymmetrie der 590 nm $K(I)$ -Bande bei 670 nm). Das Auffinden dieser Hexaenalspur beweist die Bedeutung solcher Komplexbildungsreaktionen für die Reinheitsprüfung.

Bei allen untersuchten Verbindungen zeigte sich bei Zugabe von FRIEDEL-CRAFTS-Reagenzien ($SbCl_5$ mit und ohne Acetylchlorid) die zu erwartende Rotverschiebung der langwelligen Hauptabsorption.

Die Furylenone zeigten, in n-Heptan vermessen, Feinstruktur, die beim Difuralcyclopentanon besonders ausgeprägt ist und als Beweis dafür gelten kann, daß bei dieser Verbindung durch den Einbau des konjugierten Systems in den Fünfring die Coplanarität fixiert wird. Weiterhin gelang bei den Furylenonen die Rekonstruktion der γ -Banden.

Was die Komplexbildung anbetrifft, so ließen sich bei den Furylpolyenaldehyden zweierlei (SbCl_5)- bzw. ($\text{SbCl}_5 + \text{AcCl}$)-Komplexe feststellen, die mit dem Polyenal und untereinander in Gleichgewichtsbeziehung (isosbestischer Punkt) stehen. Das gleiche gilt für das Thienyltetraenal, wobei allerdings die Lage des K(I)/K(II)-Gleichgewichtes, der Instabilität des K(II) zufolge nicht mehr quantitativ bestimmt werden konnte. Im einzelnen wurden als $p_{K(D)}$ -Werte erhalten:

a) für das System Furyl- $(\text{CH}=\text{CH})_n\text{CHO} + \text{SbCl}_5$

Enal/K(I):	n = 2	$p_{K(D)} = 1,9 - 2,0$
	3	2,5 - 2,6
	4	2,1 - 2,2
	5	2,7

K(I)/K(II):	n = 2	$p_{K(D)} = 0,7 - 0,9$
	3	0,9
	4	1,1 - 1,2
	5	1,3

b) für das System F- $(\text{CH}=\text{CH})_n\text{CHO} + (\text{SbCl}_5 + \text{AcCl})$

Enal/K(I):	n = 2	$p_{K(D)} = 3,6 - 3,7$
	3	4,
	4	3
	5	4

$$\begin{array}{lcl} K(I)/K(II): & n = 4 & p_{K(D)} = 1,9 \\ & 5 & 1,5 - 1,6 \end{array}$$

c) für das System Thienyl- $(CH=CH)_nCHO + SbCl_5$

$$Enal/K(I): \quad n = 4 \quad p_{K(D)} = 2,7$$

Die Diskussion der bathochromen Verschiebung der Komplexbanden unter Zugrundelegung der Mesomerieverhältnisse führte bei den Polyenalen zu plausiblen Vorstellungen über die Entstehung der Komplexe. Danach ist der K(I) durch den Reagenzangriff an der Carbonylgruppe des Polyenals, der K(II) durch den Angriff an beiden aktiven Stellen (dem CO- und dem Furansauerstoff) entstanden zu denken. Entsprechendes gilt für das Thienylnonatetraenal.

Bei den Furylenonen fanden sich drei Komplexe, wovon der K(I) und der K(III) dem K(I) bzw. K(II) der Furylenale entsprechen, der K(II) dagegen das andere Isomere (Reagenzangriff am Furansauerstoff allein) des K(I) (CO-Komplex) darstellt. Die $p_{K(D)}$ -Werte für die $SbCl_5$ -K(I)-Bildung waren im einzelnen:

beim F-Ph'-Chalkon:	$p_{K(D)} = 1,7$
F-F'-Chalkon:	1,7
Difuralaceton:	3,3
Difuralcyclopentanon:	2,8
Difurylnonatetraenon:	4,2

Die gemessenen Absorptionen wurden mit der Wellenlängengleichung aus der einfachen H.KUHN'schen FE-MO-Methode (4) verglichen. Für die langwellige Hauptabsorption - auch der Komplexe - war hierzu

ein Angleichungsparameter, die sog. Störenergie V_0 , nötig, der sich als Strukturcharakteristikum von gewissem heuristischem Werte erwies.

Über die eigentliche Problemstellung hinaus ließen sich noch an einigen Systemen die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Komplexbildungsreaktionen ermitteln. Dabei ergab sich für die Bildung des K(I) aus dem Furyltetraenal in Gegenwart von Acetylchlorid - einer Reaktion zweiter Ordnung - die Geschwindigkeitskonstante $0,15 \text{ l mol}^{-1} \text{ sec}^{-1}$. Ebenfalls nach der zweiten Ordnung bildet sich der K(II) des Furyltetraenals aus dem K(I), und zwar mit einem k_2 von $0,01 \text{ l mol}^{-1} \text{ sec}^{-1}$. Die Bildung des K(I), also des CO-Komplexes, aus dem Difuralcyclopentanon in Gegenwart von Acetylchlorid erfolgt in pseudomonomolekularer Reaktion mit einem k_2 von $1,5 \text{ l mol}^{-1} \text{ sec}^{-1}$. Die Isomerisierungsreaktion K(I)/K(II) verläuft nach der ersten Ordnung. Am Beispiel des F-F'-Chalkons wurde hierfür (innerhalb des SbCl_5 -Konzentrationsbereiches von $0,016$ bis $0,001 \text{ mol/l}$) eine mittlere k_1 von $0,012 \text{ sec}^{-1}$ gemessen, wodurch zumindest ausgeschlossen ist, daß das SbCl_5 konzentrationsmäßig an der Reaktion teilhat.

Bei der Betrachtung der Gleichgewichtskonstanten der symmetrischen Furylenone zeigte es sich, daß die Bindungsbeziehung des SbCl_5 , z.B. mit der Carbonyl-Gruppe, noch keine "reine" Hauptvalenzbeziehung (wie etwa von der Art der Proton-Anlagerung) darstellt, sondern daß das SbCl_5 je nach "Donator" mehr oder weniger "nachgibt". Die Bestimmung solcher Donator-Acceptor-Komplic

das umfassende und wichtige Gebiet der zwischenmolekularen Kräfte von Bedeutung.

Literaturnachweis:

- | | |
|---|---------------------------------------|
| (1) Miller, R.E. und Nord, F.F. | J. Org. Chem. <u>16</u> , 1387 (1951) |
| (2) Schmitt, J. | A. <u>547</u> , 270, 282 (1942) |
| (3) Scheibe, G. und Brück, D. | Z. El. Ch. <u>54</u> , 403 (1950) |
| Hünig, S.,
Schweeberg, H. und
Schwarz, H. | A. <u>587</u> , 132 (1954) |
| Hünig, S. und
Rosenthal, O. | A. <u>592</u> , 161 (1955) |
| (4) Kuhn, H. | Z. El. Ch. <u>53</u> , 185 (1949) |
| | Helv. <u>31</u> , 1441 (1948) |
| | Chimia <u>9</u> , 237 (1955) |

(In der Arbeit insgesamt 93 Literaturzitate,
12 Tabellen und 55 graphische Darstellungen.)

Lebenslauf

Ich, Theodor Schneider, wurde am 3. 11. 1924 in Ingolstadt als Sohn des damaligen Eisendreher Michael Schneider und seiner Ehefrau Ida, geb. Scholz, geboren.

Von 1931 bis 1938 besuchte ich die Volksschule in Ingolstadt, München und Nördlingen und trat 1938 in die Oberschule für Jungen in Nördlingen über, die ich bis zur Einberufung zum Wehrdienst im Juli 1943 besuchte.

Nach Entlassung aus der sowjetischen Gefangenschaft (Mai 1945 bis Nov. 1948) nahm ich an der Oberrealschule in Ingolstadt an einem Sonderlehrgang für Kriegsteilnehmer teil und machte daselbst im Oktober 1949 das Abitur.

Beginn des Chemiestudiums im Wi.-Sem. 1949/50 an der Universität München. Am 26. Juli 1952 legte ich die Diplom-Vorprüfung, am 27. Mai 1955 die Diplom-Hauptprüfung ab.

